Krystallographisch-optische Untersuchungen einiger Flechtensäuren.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Facultät

der

Universität Rostock

zur

Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Hubert Kappen

aus Münster i./W.

Leipzig

Wilhelm Engelmann

1902.

Sonderabdruck aus:
»Zeitschrift für Krystallographie und Mineralogie.« XXXVII. Bd. Heft 2.

Referent: Prof. Dr Geinitz.

Unter Flechtensäuren versteht man organische, zum Theil orcinartige Verbindungen, die in den verschiedenen Flechtenarten vorkommen, deren häufig auffallende Färbungen durch eben diese Flechtensubstanzen hervorgerufen werden. So ist z. B. die gelbe bis grünliche Färbung von Rhizocarpum geographicum bedingt durch das Vorkommen der Rhizocarpsäure, die Rothfärbung der Thallusunterseite von Solorina crocea durch das Vorkommen der Solorinsäure, die Gelbfärbung von Usnea barbata durch die Usninsäure u. s. f.

Die Gewinnung der Flechtensäuren ist im Allgemeinen eine recht einfache. Die in grosser Menge gesammelten Flechten werden getrocknet und dann mit einem organischen Lösungsmittel, wie Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, ausgezogen. Durch fractionirte Krystallisation werden die einzelnen Säuren von einander getrennt.

Der Director des Botanischen Instituts der Akademie zu Münster, Herr Professor Zopf, der eine grosse Anzahl dieser Flechtensäuren dargestellt hat, überliess mir eine Reihe derselben zur krystallographischen Untersuchung. Dieselbe war für die Flechtensubstanzen gerade deswegen von besonderer Wichtigkeit, weil die Darstellung derselben in grösseren Mengen wegen des geringen Procentgehaltes der Flechten an Säuren und wegen der schwierigen Beschaffung genügenden Materials auf starke Hindernisse stösst, und in Folge dessen eine genauere krystallographische Kenntniss zum Zwecke der mikroskopischen Unterscheidung der Säuren sehr erwünscht war.

Zur Untersuchung gelangten nun folgende Flechtensubstanzen:

Atranorsäure.

Zeorin.

Usninsäure.
Pinastrinsäure.
Placodiolin.
Vulpinsäure.
Vulpinsäureanhydrid.
Vulpinsaures Natrium.
Propylpulvinsäure.
Aethylpulvinsäure.
Calycin.
Stictaurin.
Rhizocarpsäure.

Da mir die Substanzen in nur sehr geringen Mengen und zur Winkelmessung völlig ungeeignetem Zustande übergeben wurden, hielt es oft schwer, geeignete messbare Krystalle zu erhalten. Im Allgemeinen erzielte ich bei den Krystallisationsversuchen die besten Resultate mit dem für fast alle Flechtensäuren vorzüglichen Lösungsmittel Chloroform. Doch auch aus diesem Lösungsmittel sind die Krystalle meist nur in geringer Grösse zu erhalten, und so musste denn auf manche eingehendere optische Untersuchung verzichtet werden.

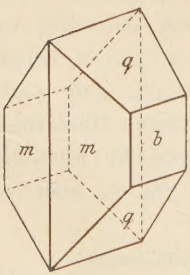
Von der über Flechtensäuren vorhandenen Literatur sind besonders anzugeben die in Liebig's Annalen der Chemie veröffentlichten Arbeiten von Prof. Zopf und eine Untersuchung der Usninsäure von Strüver in der Gazzetta chimica. Ferner die ebenfalls in den Annalen der Chemie angegebenen neueren Untersuchungen von Prof. Salkowski, Münster, über die optische Activität der Lösungen von Usninsäure und Rhizocarpsäure.

Atranorsäure $C_{20}H_{18}O_9$.

Schmelzpunkt 195°—197°. Zopf, Ann. d. Chemie 1895, **288**, 41.

Die Atranorsäure ist bisher in fünfundzwanzig verschiedenen Flechten gefunden worden. Nach der von Prof. Zopf angegebenen Methode dargestellt und gereinigt, stellt die Atranorsäure völlig farblose, in Masse schneeweisse Krystalle dar, die schwer in kaltem Alkohol, Petroläther, Aether, reichlich in Chloroform, Benzol und heissem Aether löslich sind.

Fig. 1.



Die von mir gemessenen Krystalle erhielt ich durch Umkrystallisiren der Säure aus Chloroform und Aether. Bei langsamer Krystallisation erreichen die Krystalle eine Grösse von 2—3 mm, bei einer Dicke von 1 mm.

Krystallsystem: Rhombisch.

$a : b : c = 0{,}77057 : 1 : 2{,}5790.$

Auftretende Formen: $b\{010\}$, $q\{011\}$, $m\{110\}$.

		Beobachtet:	Berechnet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	$*\{75^0\,17'$	—
$m : b$	$= (110) : (010)$	$\quad 52\ 24$	—
$q : q$	$= (011) : (0\bar{1}1) =$	$*\{137\ 25$	—
$b : q$	$= (010) : (011)$	$\quad 21\ 6$	—
$m : q$	$= (110) : (011)$	$54\ 53$	$55^0\,19'$

Die kleineren Krystalle, bis höchstens 1,5 mm Grösse, waren zur Messung am geeignetsten, denn bei ihnen ist die Regelmässigkeit und der Glanz der Flächen am besten; die grösseren sind trüber und geben wegen ihrer mangelhaften Flächenbeschaffenheit häufig stark abweichende Winkelwerthe. Bei allen Krystallen ist das Pinakoid $\{010\}$ sehr klein ausgebildet, wogegen das Doma bedeutend vorherrscht.

Spaltbarkeit nach (100) deutlich.

Doppelbr. +. Ebene der optischen Axe $\{001\}$, a erste Mittellinie. Den Winkel der optischen Axen zu messen war unmöglich, da in der zur a-Axe senkrechten Schliffen nur das ziemlich verschwommene Bild des sich öffnenden und schliessenden Kreuzes sichtbar war.

An dem durch die beiden Domenflächen gebildeten Prisma mit dem inneren brechenden Winkel von $42^0\,23'$ konnten zwei Hauptbrechungsindices gemessen werden, und zwar ergab sich für *Na*-Licht:

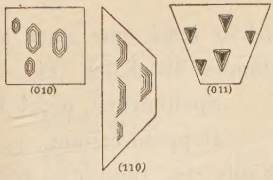
$$\alpha = 1{,}5960, \quad \gamma = 1{,}7788.$$

Leider gelang es nicht, ein Prisma zu schleifen mit der brechenden Kante parallel c; der mittlere Brechungsindex musste also unbestimmt bleiben.

Die Untersuchung der von Lüdecke, diese Zeitschr. **29**, 294 erwähnten unvollkommenen Krystalle ergab, dass es sich um dieselbe Combination handelt, wie sie die schon beschriebenen Krystalle aufweisen, dass aber ein Paar paralleler Prismenflächen sich derart ausdehnt, dass die beiden anderen Prismenflächen und das Pinakoid $\{010\}$ fast ganz verschwinden. Im Uebrigen sind die Winkel und sonstigen Eigenschaften dieser verzerrten Krystalle genau dieselben, wie bei den beschriebenen, regelmässig ausgebildeten Krystallen.

Durch kurzes Eintauchen der Krystalle in Chloroform und schnelles Abtrocknen wurden auf allen Flächen recht schöne und deutliche Aetzfiguren erhalten. Dieselben entsprechen vollkommen der Symmetrie, die ihnen durch die Zugehörigkeit der Krystalle zur bipyramidalen Klasse des rhombischen Systems zukommt; sie sind in Fig. 2 abgebildet.

Fig. 2.



Zeorin.

Schmelzpunkt 249°—251°. Zopf, Ann. d. Chem. 1895, **288**, 49.

Das mir von Herrn Prof. Zopf zur Untersuchung überlassene Zeorin ist aus der Flechte Zeora sordida gewonnen.

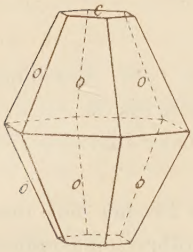
Nach völliger Reinigung stellt es ein schneeweisses Pulver dar, welches leicht löslich ist in Chloroform, Benzol, weniger leicht in Alkohol. Bei langsamer Krystallisation aus den genannten drei Lösungsmitteln erhält man Krystalle, wie sie in Fig. 3 abgebildet sind.

Krystallsystem: Hexagonal.

$$a : c = 1 : 1{,}7326.$$

Auftretende Formen: $o\{10\bar{1}1\}$, $c\{0001\}$.

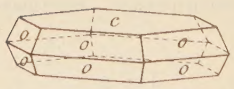
Fig. 3.



Die Krystalle erreichen bei langer Krystallisationsdauer eine Länge von 3—7 mm in der Richtung der c-Axe, sind jedoch, je grösser sie werden, um so mangelhafter ausgebildet, nämlich parallel den Randkanten der Pyramiden so stark gestreift, dass weder der Winkel in den Randkanten, noch der Winkel der Pyramidenflächen zur Basis gemessen werden konnten. Bei den grösseren Krystallen erscheinen die Pyramidenflächen infolge dieser Streifung völlig gebogen, so dass bei Messungsversuchen die Signale von Lamelle zu Lamelle sich wohl durch fünf bis acht ganze Grade hindurchzogen. Aus diesen Gründen musste ich mich auf die Messung der Winkel in den Polkanten beschränken, wobei die Pyramiden zwar vielfach über einander liegende Signale gaben, immerhin aber noch ziemlich übereinstimmende Resultate erzielt wurden.

	Beobachtet:	Berechnet:
$o : o = (10\bar{1}1) : (10\bar{1}1) =$	—	*53° 4′
$o : o = (10\bar{1}1) : (01\bar{1}1)$	*53 $7\frac{1}{2}$	—
$o : c = (10\bar{1}1) : (0001)$	63 26	63 28

Fig. 4.



Die kleineren, bis 2 mm grossen Krystalle des Zeorin sind farblos und durchsichtig, die grösseren stets milchig trübe. Je nach der Dauer der Krystallisation tritt die Basis (0001) grösser oder kleiner auf; bei sehr schneller Krystallisation erhält man sehr stark abgestumpfte Doppelpyramiden in Form sechseckiger dünner Täfelchen (Fig. 4).

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Doppelbrechung +. Mit einem geschliffenen Prisma, dessen brechende Kante der Hauptaxe parallel war, wurde beobachtet:

$$\omega = 1{,}5404, \quad \varepsilon = 1{,}5462.$$

Usninsäure $C_{18}H_{16}O_7$.

Schmelzpunkt 203°. Widmann, Ann. d. Chemie 1899, **310**, 230.
Salkowski, Ann. d. Chemie 1900, **314**, 97. Zopf, Ann. d. Chemie 1895, **288**, 51.

Schon i. J. 1878 ist in der Gazzetta chimica S. 361 (Ref. diese Zeitschrift **6**, 538) eine krystallographische Untersuchung Strüver's über die Usninsäure veröffentlicht worden, die dazu dienen sollte, zwei von verschiedenen Flechten stammende Usninsäuren zu identificiren. Der Verf. stellt die Usninsäure zum rhombischen System; sagt aber am Schlusse seiner Arbeit, dass es schwer sei, bestimmt anzugeben, zu welchem Systeme die Usninsäure gehöre. Da nun in letzter Zeit durch die Arbeiten von Widmann und Prof. H. Salkowski nachgewiesen wurde, dass die Usninsäure eine Substanz von aussergewöhnlich starker optischer Activität ist, nahm ich daraus Veranlassung, die Säure einer erneuten Untersuchung zu unterziehen.

Da Strüver nicht angegeben hat, aus welchem Lösungsmittel er seine untersuchte Usninsäure erhielt, so begann ich meine Krystallisationsversuche mit Chloroform, mit dem ich überhaupt bei den Flechtensubstanzen die besten Resultate erzielt habe. Sofort erhielt ich auch bei langsamer Krystallisation sehr schöne, regelmässig ausgebildete Krystalle, die nicht eine Spur von der bei Strüver's Krystallen so starken und hinderlichen Streifung aufwiesen, sondern sich im Gegentheil durch schönen Glanz und Ebenheit ihrer Flächen auszeichneten. Die Krystalle der Laevo- und Dextrosäure (Figg. 5 und 6) gehören dem rhombischen Systeme an. An den von mir untersuchten Krystallen treten folgende Formen auf: $b\{010\}$, $n\{210\}$, $q\{011\}$, $l\{012\}$, $r\{102\}$.

Fig. 5.

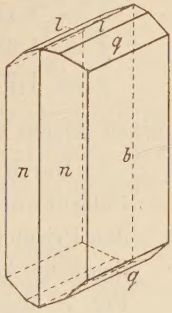
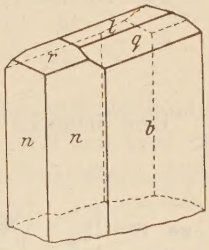


Fig. 6.



$$a : b : c = 0{,}93338 : 1 : 0{,}79873.$$

		Gemessen:	Berechnet:
$n : n$	$= (210) : (2\bar{1}0) =$	$*\begin{cases}49^0\,53' \\ 64\ 54\end{cases}$	—
$n : b$	$= (210) : (010)$		—
$b : q$	$= (010) : (011)$	$*\begin{cases}51\ 19 \\ 16\ 47\end{cases}$	—
$q : l$	$= (011) : (012)$		—
$l : l$	$= (012) : (0\bar{1}2)$	$43\ 18$	$43^0\,30\frac{2}{3}'$
$n : q$	$= (210) : (011)$	$74\ 43$	$74\ 43$
$n : l$	$= (210) : (012)$	$80\ 35$	$80\ 40$
$r : l$	$= (102) : (012)$	$31\ 12$	$31\ 11$

	Gemessen:	Berechnet:
$r : q = (102) : (011)$	$43^0 57'$	$43^0 57'$
$r : n = (102) : (210)$	68 41	68 15

Die Krystalle der Laevo-Usninsäure besitzen eine grünlichgelbe Färbung; die der Dextro-Usninsäure waren etwas mehr goldgelb, was wohl durch eine geringe Verunreinigung durch ein beigemischtes Harz hervorgerufen wird.

Die von mir untersuchte Laevo-Usninsäure war aus der Flechte Usnea barbata, die Dextro-Usninsäure aus Usnea longissima gewonnen. Bei langsamer Krystallisation aus Chloroform und Benzol erreichen die Krystalle eine Grösse von 5 mm bei einer Breite von 1—2 mm und einer Dicke von 0,5—1 mm. Sie sind im Allgemeinen sehr regelmässig ausgebildet, besitzen schöne ebene Flächen und guten Glanz. Sie zeigen schwachen Pleochroïsmus von einem sehr hellen Grün zu einem hellen Gelb.

Doppelbr. +. Ebene der optischen Axen (100). Erste Mittellinie ist die c-Axe.

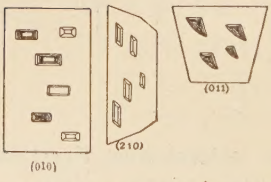
Alle drei Brechungsindices konnten in Folge günstiger Ausbildung einiger Krystalle an natürlichen Prismen gemessen werden.

Für *Na*-Licht ist:

$$\alpha = 1{,}4627,$$
$$\beta = 1{,}65305,$$
$$\gamma = 1{,}7798.$$

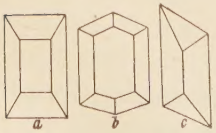
Eine deutliche Spaltbarkeit zeigen die Krystalle parallel {001}.

Fig. 7.



Durch kurzes Eintauchen der Krystalle in Chloroform wurden auf dem Pinakoid {010}, den Prismen {210} und dem Doma {011} recht deutliche Aetzfiguren hervorgerufen, welche in Fig. 7 abgebildet sind. Die Aetzfiguren auf {010} entsprechen vollkommen der rhombisch-bipyramidalen Symmetrie; auf {210} und {011} sind sie jedoch unsymmetrisch und beweisen, dass die Usninsäure der bisphenoïdischen Klasse des rhombischen Systems angehört, wie nach der optischen Activität zu erwarten war.

Fig. 8.



Lässt man einen Tropfen einer Usninsäurelösung in Chloroform auf einem Objectträger schnell auskrystallisiren, so erhält man Gebilde, wie sie in Fig. 8a, b, c abgebildet sind. Während Figg. 8a und 8b vollkommen rhombisch-holoëdrisches Ansehen darbieten, zeigt Fig. 8c einen Krystall, der lebhaft an die unsymmetrischen Aetzfiguren auf den Prismenflächen erinnert; an Anzahl übertreffen die unsymmetrischen Kryställchen bedeutend die anderen.

Pinastrinsäure $C_{10}H_8O_3$.

Schmelzpunkt 203°—205°. Zopf, Ann. d. Chemie 1894, **284**, 107.

Diese Säure gewann Prof. Zopf aus Cetraria pinastri, deren schöne, citronengelbe Färbung durch dieselbe hervorgerufen wird.

Die Pinastrinsäure ist in kaltem Alkohol und Aether schwer, in Chloroform und Benzol dagegen schon in der Kälte ausserordentlich leicht löslich. Die von mir untersuchten Krystalle erhielt ich aus Chloroform.

Fig. 9.

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a : b : c = 1{,}0324 : 1 : 0{,}36661.$$

Es treten folgende Formen auf: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $r\{101\}$, $q\{011\}$ (Fig. 9). Zuweilen erscheint am Ende nur c.

	Beobachtet:	Berechnet:
$a : b = (100) : (010)$	$= 90^0\ 0'\ 51''$	$90^0\ 0'$
$a : c = (100) : (001)$	$89\ 54$	$90\ 0$
$b : c = (010) : (001)$	$89\ 59$	$90\ 0$
$a : r = (100) : (101)$	$*70\ 27$	—
$r : c = (101) : (001)$	$19\ 29$	$19\ 33$
$b : q = (010) : (011)$	$*69\ 52$	—
$q : c = (011) : (001)$	$19\ 58$	$20\ 8$
$q : r = (011) : (101)$	$27\ 35$	$27\ 34$

Die Krystalle der Pinastrinsäure erreichen bei langsamer Krystallisation aus Chloroform eine Länge von 5—10 mm, werden 1—1,5 mm breit und ebenso dick; sie sind sehr regelmässig ausgebildet und besitzen ausgezeichnet hohen Glanz.

Spaltbarkeit nach (001) vollkommen.

Farbe dunkelrothbraun mit recht starkem Pleochroïsmus von Rothbraun zu Gelb.

Doppelbr. +; Ebene der optischen Axen {100}; c erste Mittellinie.

Durch Anschleifen einer Prismen- und einer Domenfläche konnten Prismen hergestellt werden, deren Flächen genügend eben waren, um sie zur Bestimmung der drei Hauptbrechungsindices zu benutzen.

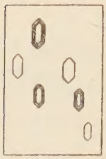
Die gemessenen Werthe derselben betragen im Mittel von je vier Messungen für *Na*-Licht:

$$\alpha = 1{,}5185,$$
$$\beta = 1{,}941675,$$
$$\gamma = 2{,}0497.$$

Für Lithiumlicht konnten die Indices nicht bestimmt werden, da das rothe Licht von den Krystallen derartig absorbirt wird, dass keine Spur eines Signales zu erblicken war.

Durch kurzes Eintauchen der Krystalle in Chloroform und schnelles Abtrocknen derselben mit Filtrirpapier wurden auf $b\{010\}$ und $a\{100\}$ Aetzfiguren erhalten, wie sie in Fig. 10 abgebildet sind; sie entsprechen vollkommen der Symmetrie, die durch die Zugehörigkeit der Pinastrinsäure zur holoëdrischen Klasse des rhombischen Systems bedingt ist.

Fig. 10.



Lässt man einen Tropfen einer Lösung von Pinastrinsäure in Chloroform auf einem Objectgläschen auskrystallisiren, so erhält man keine scharf umgrenzten Krystalle, sondern strahlig krystallinische, sphärolithenartige Aggregate, die neben starkem Pleochroïsmus das bekannte, bei jeder Drehung stehenbleibende dunkle Kreuz zeigen.

Placodiolin (Formel unbekannt).

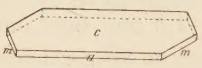
Schmelzpunkt 154°—156°. Zopf, Ann. d. Chemie 1897, **297**, 287.

Das Placodiolin ist ein recht seltener Flechtenstoff, der bisher nur in einer einzigen Flechte gefunden worden ist, nämlich in Placodium chrysoleucum.

In Chloroform ist das Placodiolin schon in der Kälte ausserordentlich leicht löslich, etwas weniger gut in Aether und Benzol. Die am besten ausgebildeten Krystalle erhielt ich auch hier wiederum aus Chloroform.

Krystallsystem: Monoklin.

Fig. 11.



Es treten an den Krystallen folgende Formen auf: $a\{100\}$, $m\{110\}$ und $c\{001\}$ (s. Fig. 11); da kein Doma auftritt, musste der Werth für c unbestimmt bleiben.

$$a : b : c = 2{,}0287 : 1 : ?; \quad \beta = 117^\circ 53\tfrac{2}{3}'.$$

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	$*62^\circ\ 6\tfrac{1}{3}'$	—
$a : c$	$= (\bar{1}00) : (001)$	$117\ 57$	$117^\circ 53\tfrac{2}{3}'$
$a : m$	$= (100) : (1\bar{1}0)$	$*60\ 24\tfrac{3}{4}$	—
$m : m$	$= (1\bar{1}0) : (\bar{1}\bar{1}0)$	$*58\ 56\tfrac{1}{4}$	—
$m : c$	$= (1\bar{1}0) : (001)$	$76\ 38\tfrac{1}{3}$	$76\ 40$
$m : c$	$= (\bar{1}\bar{1}0) : (001)$	$103\ 17$	$103\ 20$

Die Krystalle des Placodiolin sind dünn tafelförmig ausgebildet nach der Basis $c\{001\}$; nach der Orthodiagonale b sind sie langgestreckt. Sie erreichen eine Länge bis zu 1 cm, bleiben dabei aber stets sehr dünn, so dass das Orthopinakoid und die Prismenflächen sehr schmal sind. Die Farbe der Krystalle ist eine schwach gelbgrünliche. Bei den aus Chloroform erhaltenen Krystallen war die Ausbildung und der Glanz der Flächen ziemlich gut; die durch Krystallisation aus Aether erhaltenen Krystalle

waren dagegen zur Winkelmessung völlig ungeeignet, da ihre Flächen immer stark gekrümmt sind.

Die Krystalle zeigen schwachen Pleochroïsmus von fast völliger Farblosigkeit zur Eigenfarbe der Krystalle. Im convergent polarisirten Lichte kann man auf der Basis am Rande den Austritt einer optischen Axe beobachten. Die Ebene der Axen ist die Symmetrieebene {010}.

Eine deutliche Spaltbarkeit geht parallel {100}, eine zweite parallel {010}. Weitere Untersuchungen konnten an den Krystallen nicht angestellt werden.

Vulpinsäure = Methylpulvinsäure $C_{19}H_{14}O_5$.

Schmelzpunkt 147°.

Die von mir angestellten Untersuchungen sind sowohl an Krystallen aus Alkohol, als an aus Chloroform erhaltenen ausgeführt. Die Winkelwerthe stimmen ziemlich mit den von Muthmann[1]) gemessenen überein, jedoch dürfte die Aufstellung von Muthmann zu ändern und die von ihm als $\{10\bar{1}\}$ angenommene Fläche wegen ihrer vollkommenen Spaltbarkeit als {001} zu betrachten sein. Dann werden die von mir beobachteten Formen: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{10\bar{1}\}$, $m\{110\}$. Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle besitzen die in Figg. 12—14 abgebildeten Formen; sie sind entweder tafel-

Fig. 12.

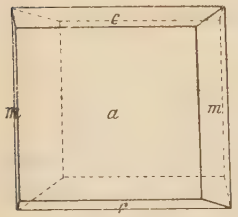


Fig. 13.

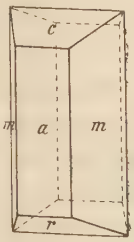


Fig. 14.

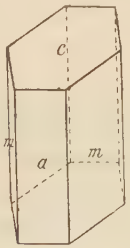
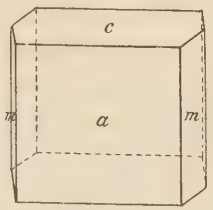


Fig. 15.



förmig nach dem Orthopinakoid, oder aber erhalten sie durch das Vorherrschen der Prismenflächen ein nach der c-Axe prismatisches Aussehen. Aus Chloroform erhält man nur die tafelförmigen Krystalle, an denen jedoch das Orthodoma völlig fehlt (Fig. 14).

Lässt man die Säure aus heissem Alkohol schnell auskrystallisiren, so erhält man sehr dünne tafelige Krystalle, an denen die Ecken wahrscheinlich durch die von Muthmann angegebene Hemipyramide {112} abgestumpft werden; wegen der geringen Dicke und überhaupt mangelhaften Ausbildung dieser Krystalle konnten die Winkel dieser Flächen nicht gemessen werden. An den grösseren, gut ausgebildeten Krystallen ist mir diese Form niemals entgegengetreten.

1) Diese Zeitschr. **15**, 389.

Die Vulpinsäure gehört dem monoklinen Systeme an.

$$a : b : c = 3{,}52105 : 1 : 1{,}99357; \quad \beta = 110^0\,43'.$$

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : m = (100) : (110)$	=	$^*\{ 73^0\ 7'$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$		$\quad 33\ 43$	—
$a : c = (100) : (001)$		$^*\{ 69\ 17$	—
$a : c = (\bar{1}00) : (001)$		$\quad 110\ 40$	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$		$^*\{ 33\ 30$	—
$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$		$\quad 77\ 11$	—
$m : c = (110) : (001)$		$84\ 12$	$84^0\ 6'$
$m : c = (1\bar{1}0) : (001)$		$95\ 49$	$95\ 54$
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$		$86\ 10$	$86\ 19$

Die Krystalle der Vulpinsäure besitzen eine tiefgelbe Farbe. Die tafelförmig ausgebildeten Krystalle erreichen eine ziemliche Grösse; sie werden bei langsamer Krystallisation, vorzüglich aus Chloroform, über 0,5 cm lang und breit bei einer Dicke von 2—3 mm; die prismatisch ausgebildeten Krystalle dagegen erreichen kaum eine Länge von 2—3 mm und eine Breite von 1 mm. Die Ausbildung der Krystalle ist, sehr langsame Krystallisation vorausgesetzt, nach allen Richtungen hin eine vorzügliche; die Flächen zeigen hohen Glanz.

Die Auslöschungsrichtungen auf den Prismenflächen bilden mit der c-Axe einen Winkel von $17^0\,21'$.

Die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene {010}. Die spitze Bisectrix fällt fast mit der c-Axe zusammen.

Unter Vernachlässigung dieser kleinen Differenz konnten an dem Prisma, dessen brechender Winkel durch die Ebene der optischen Axen halbirt wird, zwei Hauptbrechungsindices gemessen werden, und zwar müssen dies der grösste und der kleinste sein, α und γ. Für Na-Licht betrug:

$$\alpha = 1{,}51777, \quad \gamma = 1{,}85635.$$

Fig. 16.

Der Charakter der Doppelbrechung ist demnach ein negativer.

Das zur Bestimmung von β nothwendige Prisma anzuschleifen, war unmöglich, weil die Krystalle wegen ihrer vorzüglichen Spaltbarkeit nach {010} und {001} beim geringsten Drucke sofort zerbröckelten.

Schwachen Pleochroïsmus zeigen die Krystalle von Hellgelb zu Dunkelgelb. Die Aetzfiguren auf {100} sind symmetrisch (s. Fig. 16).

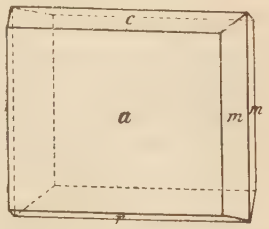
Vulpinsäureanhydrid $C_{18}H_{14}O_4$.

Schmelzpunkt 221°—222°. Zopf, Ann. d. Chemie 1899, **306**, 287.

Zwar ist das Vulpinsäureanhydrid bisher noch nicht in Flechten aufgefunden worden, es ist aber zur Identificirung verschiedener Flechtensubstanzen, z. B. des Stictaurin, der Rhizocarpsäure u. a. so wichtig, dass eine genauere krystallographische Untersuchung wohl angebracht erscheint.

Das Vulpinsäureanhydrid ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leicht löslich in Chloroform und Benzol. Die von mir untersuchten Krystalle erhielt ich aus Chloroform.

Fig. 17.



Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 4{,}11652 : 1 : 2{,}03532;$$
$$\beta = 91°\,52'.$$

Es treten an den Krystallen die folgenden Formen auf: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$, $r\{\bar{1}01\}$ (Fig. 17).

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*70° 22′	—
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	*27 17	—
$a : c$	$= (100) : (001)$	*88 8	—
$r : c$	$= (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	*26 39	—
$r : a$	$= (\bar{1}01) : (100)$	*65 10	—
$m : c$	$= (110) : (001)$	—	85° 39′
$m : r$	$= (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	—	84 19

Die Krystalle besitzen eine schwefelgelbe Farbe. Sie sind tafelförmig ausgebildet nach dem Orthopinakoid $\{100\}$ und erreichen nach demselben eine Länge und Breite von höchstens 2 mm, sind aber immer sehr dünn. Im Allgemeinen sind die Krystalle gut ausgebildet und besitzen schönen Glanz. Die Prismenflächen nebst Basis und Orthodoma sind natürlich bei der geringen Dicke der Blättchen sehr schmal; es wurden daher die Winkel von $(110) : (001)$ und von $(\bar{1}10) : (\bar{1}01)$ nicht gemessen, sondern nur berechnet. Umfassendere Krystallisationsversuche konnten leider nicht vorgenommen werden, da mir die Substanz in nur sehr geringer Menge zur Verfügung stand.

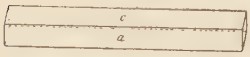
Bei etwas dickeren Krystallen gewahrt man schwachen Pleochroïsmus von einem sehr hellen Grüngelb zu einem dunkleren Gelb.

Im convergenten polarisirten Lichte sieht man auf $\{100\}$ das Bild einer optischen Axe nahe der Mitte des Gesichtsfeldes (daher im parallelen Lichte keine Auslöschung); die optischen Axen liegen in der Symmetrieebene.

Eine deutliche Spaltbarkeit geht parallel $\{001\}$, eine zweite ziemlich senkrecht dazu, wohl parallel dem Klinopinakoid $\{010\}$.

Ausser diesen beschriebenen Krystallen erhielt ich bei dem ersten Krystallisationsversuche einige Krystalle, die von den später erhaltenen äusserlich sehr verschieden waren. Dieselben sind in Fig. 18 abgebildet; sie besitzen dieselbe schwefelgelbe Farbe, wie die beschriebenen Krystalle. Seitlich sind die Krystalle völlig zersplittert, so dass die dort auftretenden Flächen nicht erkannt werden konnten. Wenn man sie als die Combination $a\{100\}$ und $c\{001\}$ auffasst, sind sie dem monoklinen Systeme zuzurechnen. Der Winkel von $a : c$ wurde gemessen:

Fig. 18.



$$a : c = (100) : (001) = 40^0 37\frac{2}{3}'$$
$$a : c = (\bar{1}00) : (001) \quad 139\ 14\frac{1}{2}$$

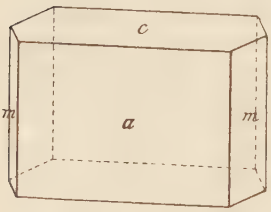
Bei dieser so grossen Abweichung von den bei dem Vulpinsäureanhydrid gemessenen Winkeln darf man diese Krystalle wohl als eine verunreinigende Beimischung betrachten.

Weitere Untersuchungen konnten an den Krystallen nicht vorgenommen werden, weil sie ganz undurchsichtig waren.

Vulpinsaures Natrium.

Das Natriumsalz der Vulpinsäure, ebenfalls dargestellt von Prof. Zopf, erhielt ich von Demselben in Form eines krystallinischen, gelben Pulvers. Dasselbe wurde aus Alkohol und Chloroform umkrystallisirt. Zwar erreichten die Krystalle eine ziemliche Grösse, waren aber stets in Bezug auf ihre Flächenbeschaffenheit recht minderwerthig entwickelt. Erstens traten die sehr deutlichen Spaltbarkeiten des Salzes nach $\{001\}$ und $\{010\}$ der Winkelmessung hinderlich entgegen, dann aber auch waren die Flächen noch von einer Menge kleiner Krystalldrusen besetzt, die jedes ordentliche Signal gänzlich verdarben. Es war daher nothwendig, eine grössere Anzahl von Krystallen zu untersuchen, als bei besser ausgebildeten Krystallen nothwendig ist. Die angegebenen Resultate sind Mittelwerthe aus an 25 bis 30 Krystallen vorgenommenen Messungen

Fig. 19.



Krystallsystem: Monoklin.

$$\beta = 107^0 51'.$$

Es treten an den Krystallen folgende Formen auf: $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$ (Fig. 19). In Ermangelung eines Doma konnte der Werth für die Axenlänge c nicht berechnet werden:

$$a : b : c = 1{,}85481 : 1 : ?.$$

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	$=$	$72^0\ 4'$	$72^0\ 9'$
$a : c = (\bar{1}00) : (001)$		$*107\ 54$	—
$a : m = (100) : (110)$		$*\begin{cases}60\ 25\ 50'' \\ 59\ 4\ 40\end{cases}$	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$			—
$m : c = (110) : (001)$		$81\ 13\ 35$	$81\ 20\ 15''$
$m : c = (\bar{1}10) : (001)$		$98\ 35\ 15$	$98\ 41\ 25$

Die Krystalle des vulpinsauren Natriums sind von citronengelber Farbe mit schwachem Pleochroïsmus, meistens trübe und undurchsichtig. Sie sind tafelig ausgebildet nach dem Orthopinakoid {100}. Die Ausbildung und Beschaffenheit der Flächen ist aus schon angegebenen Gründen eine ziemlich mangelhafte.

Im convergenten polarisirten Lichte sieht man durch {100} eine optische Axe; die Ebene der optischen Axen ist die Symmetrieebene {010}.

Weitergehende Untersuchungen konnten wegen der mangelhaften Beschaffenheit der Substanz nicht ausgeführt werden.

Calycin $C_{18}H_{12}O_5$.

Schmelzpunkt 240°. Zopf, Ann. d. Chemie 1899, **306**, 286.

Das Calycin ist bisher in sieben Flechten gefunden worden, hauptsächlich in Lepra candelaris und Lepra chlorina. Es ist wenig löslich in Alkohol und Aether, etwas mehr in kaltem Benzol und Chloroform, reichlich in heissem.

Fig. 20.

Aus allen Lösungsmitteln krystallisirt es in Form äusserst feiner, oft ziemlich langer Prismen. Unter dem Mikroskope gesehen, zeigen sie die in Fig. 20 abgebildete Form. Fasst man *b* als Brachypinakoid auf, so wären die mit *m* bezeichneten Flächen Prismenflächen, die mit *r* bezeichneten die Flächen eines Makrodoma.

Die Werthe der ebenen Winkel sind:

Kante $m/m : r = 61°50'$

$r : r = 56\ 20$

Die Krystalle sind von ziegelrother Farbe. Im parallelen polarisirten Lichte löschen sie gerade aus, dünnere Kryställchen zeigen ziemlich starken Pleochroïsmus von Ziegelroth nach Gelb.

Im convergenten polarisirten Lichte zeigt das Brachypinakoid den Austritt beider optischen Axen. Die Ebene der optischen Axen ist die Basis {001}, die spitze Bisectrix ist die Axe *b*.

Fig. 21.

An einigen durch sehr langsame Krystallisation erhaltenen, etwas dickeren Krystallen konnten die Winkel $m : m$ und $m : b$ gemessen werden; dieselben haben die folgenden Werthe:

$(010) : (110) = 37°\ 3'$

$(110) : (1\bar{1}0) \quad 105\ 55$

Hieraus berechnet sich der Werth für die Axenlänge $a = 1{,}32458$; der Werth für *c* wurde aus dem in grösserer Anzahl unter dem Mikroskope gemessenen Winkel der Makrodomen berechnet: $c = 0{,}724$.

Das Resultat der Untersuchungen ist also, dass das Calycin dem rhombischen Systeme angehört.

$a : b : c = 1{,}3246 : 1 : 0{,}724.$

Auftretende Formen: $b\{010\}$, $m\{110\}$, $r\{101\}$ (Fig. 21).

		Beobachtet:	Berechnet:
$b : m = (010) : (110)$	$=$	$*\{ 37^0\ 3'\ 30''$	—
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$		$105\ 55$	—
$r : r = (101) : (\bar{1}01)$		$*56\ 20$	—
$r : m = (101) : (110)$		—	$73^0\ 28'\ 15''$

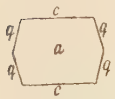
Stictaurin $C_{36}H_{22}O_9$.

Schmelzpunkt 211°—212°. Zopf, Ann. d. Chemie 1899, **306**, 283.

Das von mir untersuchte Stictaurin wurde aus einer in der Bretagne vorkommenden Flechte, Sticta aurata, dargestellt. Durch Ausziehen derselben mit Aether und Verdunstenlassen desselben erhält man das Stictaurin fast völlig rein. Bei langsamer Krystallisation scheidet es sich in sehr dünnen Blättchen aus, die 1 mm breit und 2 mm lang werden, an denen jedoch wegen ihrer geringen Dicke keine Messungen am Goniometer vorgenommen werden konnten.

Die dünnen Krystallblättchen zeigen einen auffallenden goldähnlichen Metallglanz und besitzen eine rothbraune Farbe. Unter dem Mikroskope erscheinen sie als sechsseitige Täfelchen, deren Winkel die folgenden Werthe haben:

Fig. 22.



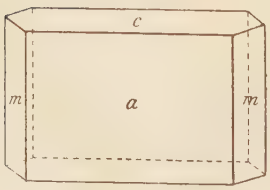
$c : q = 76^0$
$q : q = 28$ (Fig. 22).
$q : c = 76$

Im parallelen polarisirten Lichte löschen die Krystalle senkrecht und parallel zu c aus. Sie zeigen ziemlich bedeutenden Pleochroïsmus von Rothbraun nach Hellgelb. Der parallel c schwingende Strahl ist braun, der senkrecht zu c schwingende hellgelb.

Im convergenten polarisirten Lichte sieht man in der senkrechten Ebene abgelenkt den Austritt einer optischen Axe.

Eine deutliche Spaltbarkeit geht parallel c, eine zweite senkrecht dazu.

Fig. 23.



Nach sehr vielen Versuchen gelang es mir, durch sehr langsames Auskrystallisirenlassen aus Benzol Krystalle zu erhalten, von denen sich einige zur Messung ihrer Winkel eigneten. Das Stictaurin gehört dem monoklinen Systeme an. Da an den Krystallen nur die Flächen $a\{100\}$, $m\{110\}$, $c\{001\}$ auftraten (Fig. 23), so konnte die Axenlänge c nicht berechnet werden.

$a : b : c = 0{,}97610 : 1 : ?; \quad \beta = 87^0\ 57'\ 30''.$

Wahrscheinlich entsprechen die mikroskopischen Krystalle (Fig. 22) der Combination $a\{100\}$, $c\{001\}$, $q\{011\}$ und dann wäre das Verhältniss

$$b : c = 1 : 4{,}013.$$

Die gemessenen und berechneten Winkel sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	*87° 57′ 30″	—
$a : c$	$= (\bar{1}00) : (001)$	*92 1 40	—
$a : m$	$= (100) : (110)$	*45 47	—
$m : m$	$= (110) : (\bar{1}10)$	*88 34 40	—
$m : c$	$= (110) : (001)$	88 39 30	88° 35′ 10″
$m : c$	$= (\bar{1}10) : (001)$	90 55	91 24 10

Da die Prismenflächen immerhin auch bei diesen Krystallen noch recht klein sind, und auch $\{100\}$ wegen der so stark daran auftretenden Spaltungsrisse nach (001) und (010) oft weniger gute Signale gab, weichen die gemessenen Winkelwerthe von $a : m$ und $m : m$ ziemlich stark von einander ab.

Tadellose Ausbildung und guter Glanz zeigen nur die Flächen der Basis $\{001\}$. Eine sehr deutliche Spaltbarkeit verläuft parallel $\{001\}$, eine zweite parallel $\{010\}$.

Propylpulvinsäure $C_{21}H_{18}O_5$.

Schmelzpunkt 134°. R. Schenk, Ann. d. Chemie 1894, **282**, 42.

Obgleich es bisher noch nicht gelungen ist, den Propylester der Vulpinsäure als in Flechten vorkommend nachzuweisen, wurde derselbe dennoch zu vorliegenden Untersuchungen herangezogen; denn es liegt die Möglichkeit sehr nahe, dass man ihn, vielleicht schon in kürzester Zeit, in irgend einer Flechtenart auffinden wird. Das von mir untersuchte Präparat ist auf synthetischem Wege dargestellt worden.

Krystallsystem: Monoklin.

$$a : b : c = 1{,}5120 : 1 : 2{,}2527; \quad \beta = 96° 31′.$$

Fig. 24.

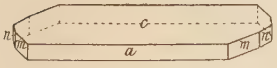
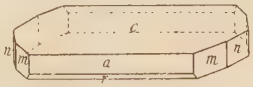


Fig. 25.



Die an den Krystallen auftretenden Formen sind: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $m\{110\}$, $n\{120\}$ (Figg. 24, 25).

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : c$	$= (100) : (001) =$	*83° 29′	—
$c : r$	$= (001) : (\bar{1}01)$	*42 47	—
$r : a$	$= (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$	*53 50	—

	Beobachtet:	Berechnet:
$c : a = (001) : (\bar{1}00) =$	*96° 31′	—
$a : m = (100) : (110)$	*56 21	—
$m : n = (110) : (120)$	15 9	15° 11′
$n : n = (120) : (\bar{1}20)$	36 17	36 38
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	67 16	67 2
$m : c = (110) : (001)$	86 26	86 28
$m : c = (\bar{1}10) : (001)$	93 32	93 32
$r : m = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	70 51	70 54

Die Krystalle der Propylpulvinsäure besitzen eine etwas hellere gelbe Farbe, als der Methylester der Pulvinsäure, die Vulpinsäure.

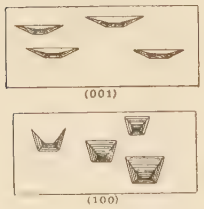
Leicht löslich sind die Krystalle in Chloroform und Benzol, weniger gut in Alkohol. Die untersuchten Krystalle erhielt ich durch langsame Krystallisation aus Chloroform. Sie sind im Allgemeinen gut ausgebildet, besitzen schöne, ebene Flächen mit gutem Glanz. Die Krystalle sind langgestreckt nach der Orthoaxe b und erreichen nach derselben oft eine Länge von 1 cm. Nach der Basis {001} sind sie tafelförmig dünn und werden nach ihr 1—2 mm breit.

Eine deutliche Spaltbarkeit verläuft nach {010}.

Die Krystalle zeigen schwachen Pleochroïsmus von hell grünlichgelb nach dunkelgelb.

Im convergenten polarisirten Lichte zeigt die Basis {001} den Austritt einer optischen Axe. Die Ebene der optischen Axe ist die Symmetrieebene der Krystalle {010}.

Fig. 26.



Brechungsindices konnten an der Propylpulvinsäure nicht gemessen werden, da keine geeigneten natürlichen Prismen auftreten, und wegen der leichten Spaltbarkeit der Krystalle keine Flächen angeschliffen werden konnten.

Durch kurzes Eintauchen der Krystalle in Chloroform erhielt ich Aetzfiguren, wie sie in Fig. 26 abgebildet sind; sie entsprechen genau der den Krystallen zukommenden Symmetrie.

Aethylpulvinsäure $C_{20}H_{16}O_5$.

Schmelzpunkt 127°. Zopf, Ann. d. Chemie 1899, **306**, 286.

Diese Säure, von der man früher annahm, dass sie in zwei gelben Krustenflechten aus der Familie der Lecanoren, Physcia medians Nyl., einer sehr seltenen Kalkflechte, und in Callopisma vitellinum vorkäme, hat sich neuerdings als ein Spaltungsproduct des Stictaurins erwiesen. In genannter Flechte befindet sich nämlich das Stictaurin, welches sich durch Erhitzen

mit Alkohol in Aethylpulvinsäure und Calycin spaltet. So entstand der Irrthum in Betreff des Vorkommens der Aethylpulvinsäure in den genannten beiden Flechten.

Die Krystalle der Aethylpulvinsäure gehören dem triklinen Systeme an.

$$a : b : c = 1{,}20507 : 1 : 0{,}72884;$$
$$\alpha = 108^0\,4', \quad \beta = 108^0\,10', \quad \gamma = 98^0\,26'.$$

Fig. 27.

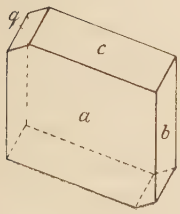


Fig. 28.

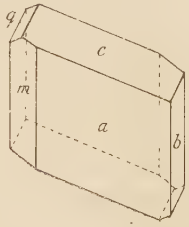
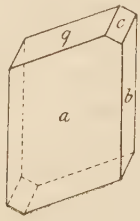


Fig. 29.



Es treten an den Krystallen die folgenden Formen auf: $a\{100\}$, $b\{010\}$, $c\{001\}$, $m\{1\bar{1}0\}$, $q\{0\bar{1}1\}$ (Figg. 27, 28, 29).

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : b$	$= (100) : (010) =$	* 94° 6′ 20″	—
$a : b$	$= (100) : (0\bar{1}0)$	85 48	—
$a : m$	$= (100) : (1\bar{1}0)$	* 55 44	—
$m : b$	$= (1\bar{1}0) : (0\bar{1}0)$	38 28	—
$c : a$	$= (001) : (100)$	* 71 32	—
$c : a$	$= (001) : (\bar{1}00)$	108 29	—
$q : a$	$= (0\bar{1}1) : (\bar{1}00)$	106 22	106° 26′
$q : a$	$= (0\bar{1}1) : (100)$	73 39	73 34
$c : q$	$= (001) : (0\bar{1}1)$	* 40 4	—
$q : b$	$= (0\bar{1}1) : (0\bar{1}0)$	69 26	—
$b : c$	$= (010) : (001)$	*70 34	—
$m : q$	$= (1\bar{1}0) : (0\bar{1}1)$	88 55	88 59
$m : c$	$= (1\bar{1}0) : (001)$	71 40	71 41

Die Aethylpulvinsäure ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, weniger leicht in Alkohol. Die untersuchten Krystalle sind aus Chloroform erhalten. Sie sind ziemlich dicktafelig nach $\{100\}$ und werden nach c etwa 5 mm lang.

Auf $\{100\}$ bilden die Auslöschungsrichtungen mit den seitlichen Begrenzungslinien der Fläche einen Winkel von 12° 30′. Mit einem Nicol untersucht, zeigen die Krystalle schwachen Pleochroïsmus.

Im convergenten polarisirten Lichte sieht man auf $\{100\}$ seitlich den Austritt einer optischen Axe.

Eine deutliche Spaltbarkeit geht bei den Krystallen parallel $\{001\}$, eine zweite parallel $\{010\}$.

Rhizocarpsäure $C_{13}H_{10}O_3$.

Schmelzpunkt 177°—179°.

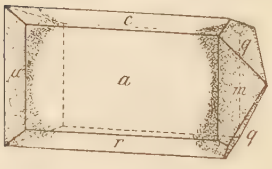
Die Rhizocarpsäure wurde aus der Flechte Rhizocarpon geographicum durch Extraction mit Chloroform gewonnen. Sie ist schwer löslich in Alkohol, ebenso in Aether, besser in Benzol und leicht in Chloroform.

Den ersten Theil meiner Untersuchungen machte ich an Krystallen, die ich von Prof. Zopf erhalten hatte; dieselben waren aus absolutem Alkohol erhalten, in ziemlicher Grösse, etwa 3 mm lang nach der *b*-Axe und 1 mm breit nach der *c*-Axe. Mir selbst gelang es nicht, aus Alkohol Krystalle zu erhalten; die Säure fiel stets in äusserst splitterigen dünnen Blättchen aus. Dafür erhielt ich aber aus Benzol recht gut entwickelte Krystalle, die, wenn auch nicht so gross als die aus Alkohol erhaltenen, sich durch den schönen Glanz der Flächen, der durch längeres Aufbewahren bei den ersteren Krystallen ziemlich gelitten hatte, hervorthaten.

Ausserdem erhält man schliesslich noch bei langsamer Krystallisation aus Aether sehr schön ausgebildete Krystalle, die nach der *b*-Axe sehr lang gestreckt sind, oft über 1 cm.

In den Annalen der Chemie von Liebig, **284**, 114 schreibt O. Luedecke Folgendes über Rhizocarpsäure: »Die gelben Krystalle zeigen die rhombische Combination eines Prismas mit einem Pinakoid aus der Zone des ersteren und einer Pyramide. Im parallelen polarisirten Lichte löschen die Krystalle gerade aus (parallel der Zonenaxe des Prismas).«

Fig. 30.



Meine Untersuchungen der Rhizocarpsäure haben nun ergeben, dass dieselbe dem monoklinen Systeme angehört, und zwar sind die Krystalle hemimorph nach der *b*-Axe.

$$a : b : c = 1{,}26337 : 1 : 1{,}03945;$$
$$\beta = 119°3'.$$

Es treten an den Krystallen die folgenden Formen auf: $a\{100\}$, $c\{001\}$, $m\{110\}$, $q\{1\bar{1}0\}$, $r\{\bar{1}01\}$, $q\{021\}$ (Fig. 30).

		Beobachtet:	Berechnet:
$a : c = (100) : (001)$	=	*60° 57′	—
$a : c = (\bar{1}00) : (001)$		*119 3	—
$a : m = (100) : (110)$		*47 50	—
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$		*84 19	—
$c : r = (001) : (\bar{1}01)$		45 59	46° 5′ 10″
$r : a = (\bar{1}01) : (\bar{1}00)$		*72 53	—
$c : q = (001) : (021)$		58 53	59 3
$q : q = (021) : (02\bar{1})$		62 30	61 54
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$		78 44	78 39 55
$m : c = (110) : (001)$		70 59	70 59 25
$m : c = (\bar{1}10) : (001)$		108 58	109 0 35

Die Krystalle der Rhizocarpsäure besitzen eine citronengelbe Farbe; sie sind im Allgemeinen ziemlich regelmässig ausgebildet und zeigen schönen Glanz ihrer Flächen, der allerdings durch langes Aufbewahren bedeutend leidet. Die Flächen an dem einen Ende der *b*-Axe, an dem das Sphenoid {021} auftritt, sind an den aus Alkohol erhaltenen Krystallen meistens nicht zu beobachten; die Krystalle vereinigen sich gerade mit diesem Ende zu stern- oder rosettenförmigen Aggregaten. Ist jedoch auch dieser Pol an den aus Alkohol erhaltenen Krystallen zu beobachten, so sind die Flächen immer stark gekrümmt, so dass es unmöglich ist, an ihnen eine etwas genaue Messung anzustellen. Die aus Benzol und Aether erhaltenen Krystalle dagegen sind häufig an beiden Polen sehr gut ausgebildet, so dass die an ihnen gemachten Messungen recht gute Resultate lieferten; es fehlt an den Krystallen aus Benzol allerdings vollkommen das Orthodoma {10$\bar{1}$}.

Es schien mir von Interesse zu sein, die hemimorphe Natur der Rhizocarpsäure durch pyroëlektrische Versuche zu beweisen. Die gemachten Beobachtungen zeigen, dass es absolut keiner sehr hohen Temperatur und langen Dauer der Erhitzung bedarf, um deutlich die elektrischen Erscheinungen in den Krystallen hervorzurufen. Ich erhitzte Krystalle von einer viertel bis zu einer ganzen Stunde lang auf verschiedene Temperaturen, von 60°—150° C., ohne einen bemerkenswerthen Unterschied in der relativen Stärke der hervorgerufenen Elektricität zu beobachten. Das Bestäubungspulver, welches theils aus Schwefel und Mennige, theils aus Kieselsäure und Mennige bestand, setzte sich in ziemlich gleicher Menge auf den Krystallen ab, ob dieselben hoch oder weniger hoch erhitzt waren. Was nun dieVertheilung des Pulvers angeht, so setzte sich die Mennige stets am rechten Ende der *b*-Axe in der in Fig. 30 durch stärkere Punktirung angedeuteten Vertheilung ab, die Kieselsäure oder der Schwefel am entgegengesetzten. Das rechte Ende der *b*-Axe ist demnach der analoge Pol, das linke Ende der antiloge Pol der Krystalle. Nach Prof. Salkowski ist die Rhizocarpsäure optisch activ.

Die Krystalle zeigen deutlichen Pleochroïsmus von Gelb nach Grüngelb.

Die Ebene der optischen Axen ist (010). Die spitze Bisectrix bildet einen nur kleinen Winkel mit der *c*-Axe. Weitere optische Untersuchungen konnten leider an den Krystallen nicht gemacht werden.

Eine deutliche Spaltbarkeit zeigen die Krystalle parallel der Basis {001}, eine zweite, jedoch weniger deutliche, parallel dem Klinopinakoid.

Auf dem Orthopinakoid {100} wurden durch kurzes Eintauchen der Krystalle recht deutliche Aetzfiguren hervorgerufen; sie sind in Fig. 31 abgebildet, sind unsymmetrisch und entsprechen wohl dem hemimorphen Charakter der Rhizocarpsäure. Auf den anderen Flächen, {110}, {001} und {021}, konnten keine deutlichen Aetzfiguren hervorgerufen werden.

Fig. 31.

Vorliegende Arbeit wurde von mir in Angriff genommen auf Anregung des Herrn Prof. Busz, Münster, in dessen Institut auch der grösste Theil der Arbeit ausgeführt wurde. Beendet wurde die Arbeit im hiesigen mineralogischem Institute. Das werthvolle Material wurde mir in liebenswürdiger Art von Herrn Prof. Zopf, Münster, zur Verfügung gestellt. — Den beiden Herren Directoren der genannten Institute, Herrn Prof. Busz und Herrn Prof. Geinitz, sowie dem Herrn Prof. Zopf auch an dieser Stelle meinen ergebensten Dank zu wiederholen, ist für mich eine angenehme Pflicht.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.